

**Деконволюция упорядоченности полимерных систем
на основе данных физических измерений**

«Инженерные наноматериалы»

Автор: Соколова Ксения
Олеговна, ученица 11 класса
МБОУ г. Иркутска лицей №2

Научный руководитель:
Просекин Михаил Юрьевич, к.ф.-
м.н, доцент кафедры
радиоэлектроники ФГБОУ «ИГУ»

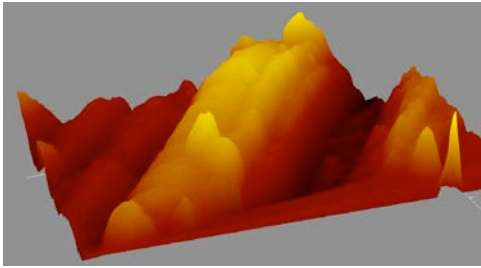
г. Иркутск 2012

Деконволюция упорядоченности полимерных систем на основе данных физических измерений

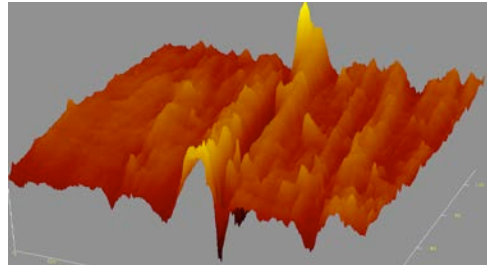
Полиэтилен высокого давления (ПЭВД) занимает ведущее место в мире по объему производства и применения. Интерес представляет изучение физических и химических свойств, отвечающих за высокий коэффициент скольжения, кристалличность, прочность и устойчивость к истиранию ПЭВД.

В данной работе мы исследуем поведение молекулярных цепей полимера при помощи различных методов (АСМ, СТА, физические модели, расчеты), и посредством косвенных результатов делаем выводы о внутренней структуре материала. Внутренняя структура влияет на физические характеристики полимера, и интерес представляет изучить и объяснить как способ получения влияет на степень кристалличности полимера и как можно улучшить свойства материалов.

Ангарский полиэтилен



Корейский полиэтилен



Цель

Установить влияние условий синтеза на микроструктуру полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и микроструктуры поверхности ПЭВД на его функциональные свойства, а также обосновать причину поведения молекулярных цепей, опираясь на физические модели и эксперименты.

Задачи

- Изучить поверхность чистого среза полиэтилена;
- Имитировать различные нагрузки, в том числе и аналогичные тем, которые испытывает лед при катании на коньках.
- Подобрать режим съёмки на АСМ "изрезанной" поверхности;
- Подобрать режим съёмки на АСМ раздавленной и расплавленной поверхности.
- Набрать статистически достоверное кол-во измерений для каждого образца, а именно, для следующих образцов в различных состояниях: ангарский ПЭВД, корейский ПЭВД, полипропилен, пакет из ПЭВД.
- Сравнить модифицированные поверхности, интерпретировать полученные результаты.
- Исследовать ангарский и корейский ПЭВД при помощи СТА.
- Сделать выводы по полученной информации на СТА.
- Сопоставить данные о ПЭВД, полученные на СТА и АСМ.
- Смоделировать поведение молекулярных цепей полимеров графически и натурно.
- Объяснить, как способ получения влияет на степень кристалличности ПЭВД.
- Получить ориентированные структуры при прессовании ПЭВД.
- Сравнить ПЭВД с полипропиленом, с тефлоном и с полиэтиленовым пакетом.

Основные результаты

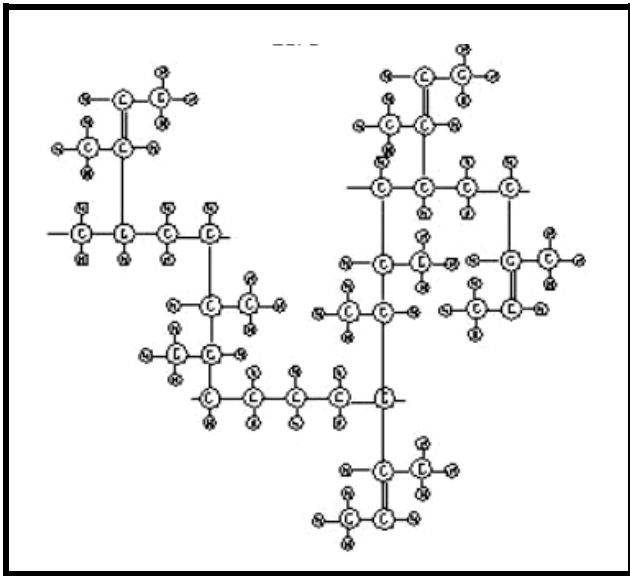
- Показана устойчивость ПЭВД к истиранию на молекулярном уровне.
- Описан механизм, отвечающий за высокий коэффициент скольжения, и показано, что он слабо зависит от степени изрезанности материала.
- Обнаружена корреляция (одинаковое поведение) между степенью кристалличности вещества по данным СТА и микрорельефа поверхности по данным АСМ.
- Описан механизм поведения волокон при сжимании и объяснен различный характер поведения материалов с различной степенью кристалличности на основе модели плотнейшей упаковки.

Введение

Мы исследовали поверхность полиэтилена, его структуру и физические характеристики при помощи атомно - силового микроскопа (АСМ) и синхронного термического анализа (СТА), модифицируя поверхность, имитируя различные структурные и термические изменения, такие как нагревание, плавление и прочие характерные для катка нагрузки.

Полиэтилен высокого давления (ПЭВД) - это эластичный мягкий материал, который получают при полимеризации этилена в автоклаве или трубчатом реакторе. ПЭВД получается при температуре 150-300 градусов по Цельсию, при давлении 150-300 МПа, под воздействием кислорода или органического пероксида.

Особенностью структуры полиэтилена высокого давления является большое количество длинных и коротких ответвлений, не позволяющих молекулам с высокой молекулярной массой создавать кристаллическую структуру. Поэтому связи между ними не сильные, а это говорит о том, что полиэтилен имеет невысокую устойчивость на разрыв и повышенную пластичность, а также высокую текучесть в расплаве.



На рисунке представлена структурная формула ПЭВД, по ней видно, что данное вещество может образовывать почти неограниченные по длине структуры. Так же видно, что это вещество может образовывать переплетение нитей и плоскостей, чем обусловлены anomalously высокие показатели прочности, вязкости, упругости по сравнению с другими полимерами.

Полиэтилен высокого давления является сверхвысокомолекулярным полиэтиленом, то есть полиэтиленом с молекулярной массой более $1.5 \cdot 10^6$ г/моль. Сверхвысокая молекулярная масса этого полимера определяет его уникальные физико-механические свойства, резко отличающие его от всех других марок полиэтилена.

Немного о свойствах полиэтилена

В литературе о полиэтилене говорится то, что различные способы его получения сильно влияют на структуру, а, следовательно, на свойства самого полимера. ПЭВД (полиэтилен высокого давления) и ПЭНД (полиэтилен низкого давления) описываются следующим образом:

Полиэтилен	Структура	Свойства	Метод синтеза
Обычный ПЭВД	Неравномерная, с большим количеством разрывов, разветвленная, много коротких и средних разнонаправленных цепей полимера.	Маленькая кристалличность, невысокая износостойкость, низкая температура размягчения	Невысокое и неравномерное давление, небольшой промежуток времени создания.
Обычный ПЭНД	Короткие цепи, более упорядочена структура, цепи одноориентированы.	Кристалличность более высокая, достаточно износостойкий, температура размягчения высокая.	Невысокое равномерное давление, маленький промежуток времени.

Эти усредненные результаты подтверждаются нашими исследованиями, но есть и другие способы получения полиэтилена, которые могут существенно улучшить свойства полимера.

полиэтилен	Структура	Свойства	Метод синтеза
Очень хороший ПЭВД	Длинные цепи, упорядоченная структура, цепи одноориентированы, узкое распределение по размерам.	Высокая кристалличность, износостойкость, температура размягчения высокая	Очень высокое давление и большой промежуток времени.

Немного о плотнейшей упаковке



Полиэтилен можно описать как множество одинаковых коротких цилиндров или шариков, наибольшая плотность упаковки шаров равна 74%.

Обычный ПЭВД можно представить как множество шариков и цилиндров, его плотность будет мала.

А плотность исследуемого нами ПЭВД может достигать 90%, так как его структура похожа на упаковку цилиндров. Следовательно, сказанные в теории слова о том, что ПЭВД имеет более высокую плотность, прочность и кристалличность, чем ПЭВД, зависели от способа получения полимера.

Чем точнее подобраны параметры изготовления, и чем стабильнее происходит процесс (или поддерживаются параметры), тем уже разброс по длине цепей полиэтилена (монодисперсия). При условиях, близких к идеальным, образуется термодинамически уравновешенная система, благодаря которой будут получены длинные, хаотично расположенные цепи полимера. Из-за того, что цепи будут примерно одинаковой длины, они будут частично упорядоченными (искусственно), следовательно, поверхность образца будет практически идеальной.

При нарушении параметров получения ПЭВД, например, при уменьшении давления и температуры, появится широкий разброс цепей полиэтилена по длине и массе, так как цепочки начнут разрываться, не достигая максимальной длины. Это скажется на структуре вещества, часть структуры можно увидеть по рельефу поверхности. Мы сможем заметить отличие от идеальных условий, рельеф станет менее повторяющимся, появятся глубокие впадины и высокие пики, не будет постоянства структуры, но полиэтилен сохранит волнообразный рельеф.

В процессе плавления и сдавливания полиэтилена, который был изготовлен в условиях, близких к идеальным, происходит сшивка полимерных цепей, то есть уплотнение и присоединение одних цепей к другим, в результате чего образуется более плотная структура полиэтилена.

Если плавить и сдавливать менее идеальный ПЭВД, то мы обнаружим следующие явления: при плавлении начнется движение цепей полимера разных длин и масс, тем самым образуя абсолютно неупорядоченную структуру, образуется много пустот, так же в месте, где будут цепи примерно одинаковых размеров, может быть некая волнообразная упорядоченность. Но в целом можно будет наблюдать появление наростов (коротких цепей, ориентированный по вертикальной оси).

Немного о связях в ПЭВД

В ПЭВД можно описать два типа связей - межмолекулярные и связи между цепями. Вторые намного слабее межмолекулярных, поэтому при нагреве ПЭВД первыми начнут разрываться связи между цепями, и движение начнется вдоль слабых связей.

В процессе идеальной полимеризации полиэтилена могут образоваться длинные, монодисперсные цепи полимера, достаточно упорядоченные. Кристалл - это вещество, имеющее идеальную структуру, решетку, то есть наивысшую степень упорядоченности. Можно определить при помощи сопоставления расчетов, атомно-сканирующей микроскопии и синхронного термического анализа, при каких условиях получают полимеры с наивысшей степенью кристалличности.

Методы исследования

АСМ

Атомно-силовой микроскоп представляет собой систему образец + игла (кантилевер). На малых расстояниях между двумя атомами, один на подложке, другой на острие, при расстоянии около одного ангстрема действуют силы отталкивания, а на больших — силы притяжения. Величина этого усилия экспоненциально зависит от расстояния образец-игла. Отклонения зонда при действии близко расположенных атомов регистрируются при помощи измерителя наноперемещений, в частности, используют оптические, ёмкостные или туннельные сенсоры. Добавив к этой системе устройство развёртки по осям X и Y, получают сканирующий АСМ.

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) позволяет увидеть изображение поверхности нужного нам образца. Перепады высот могут означать наличие структурной однородности, а величина этих перепадов показывает, насколько эта неоднородность отличается от всей структуры в целом. Получая достаточное количество изображений на АСМ и сравнивая их друг с другом, делаются выводы о структуре. Если снимки идентичны, то можно говорить об однородности вещества, если на поверхности образца мы видим постоянную структуру, то, внутри этого же вещества будет идентичная структура, так же мы сможем рассчитать плотность, прочность и т.д. Если же рельеф поверхности на снимках каждый раз меняется, то трудно определить только при помощи АСМ, как устроены молекулы вещества внутри образца. То, что на изображении кажется хаосом, на самом деле может иметь свою упорядоченную структуру и понятное логическое объяснение.

Чтобы подтвердить свои предположения, которые основывались на методе атомно-силовой микроскопии, можно воспользоваться синхронно-термическим анализом (СТА).

Для знакомства с полиэтиленом высокого давления мы поместили образцы на подложке в АСМ, изучили поверхность чистого среза полиэтилена и набрали статистически достоверное количество изображений, достаточное для того, чтобы сделать начальные выводы о структуре данного полимера.

СТА

Синхронный термический анализ позволяет определить степень кристалличности вещества.

СТА включает одновременное измерение двух типов сигнала:

- ТГ (термогравиметрия) – изменение массы образца.
- ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия) – измеряет выделяемую или поглощаемую в образце энергию.

Процесс сканирования можно представить в виде следующих этапов:

- 1) Нагреваемый образец помещают на весы, которые записывают вес как функцию от времени. Вес складывается из различных сил, действующих на образец и прободержатель. Силы зависят от температуры нелинейно и неодинаково, на силы так же влияет геометрия прободержателя, обязательно проводить коррекцию относительно пустого измерения.
- 2) При помощи ТГ регистрируются химические и физические процессы: термическое разложение, старение материалов, окисление, испарение воды, сублимация, фазовые переходы.
- 3) В результате ТГ выдается график функции, где по вертикальной оси – определение массы после термического разложения и величины изменения массы, а по горизонтальной - температурные характеристики процесса.
- 4) Анализ ДСК данных измеряет энергию, затраченную на нагрев тела, благодаря этому можно вычислить значение теплоемкости.

В процессе работы с приборами обнаружена корреляция (одинаковое поведение) между степенью кристалличности вещества по данным СТА и микрорельефа поверхности по данным АСМ. Посмотрев на изображения корейского и ангарского ПЭВД, полученных на АСМ, можно сделать выводы о структурах данных образцов.

Результаты АСМ

Корейский полиэтилен (2D и 3D):

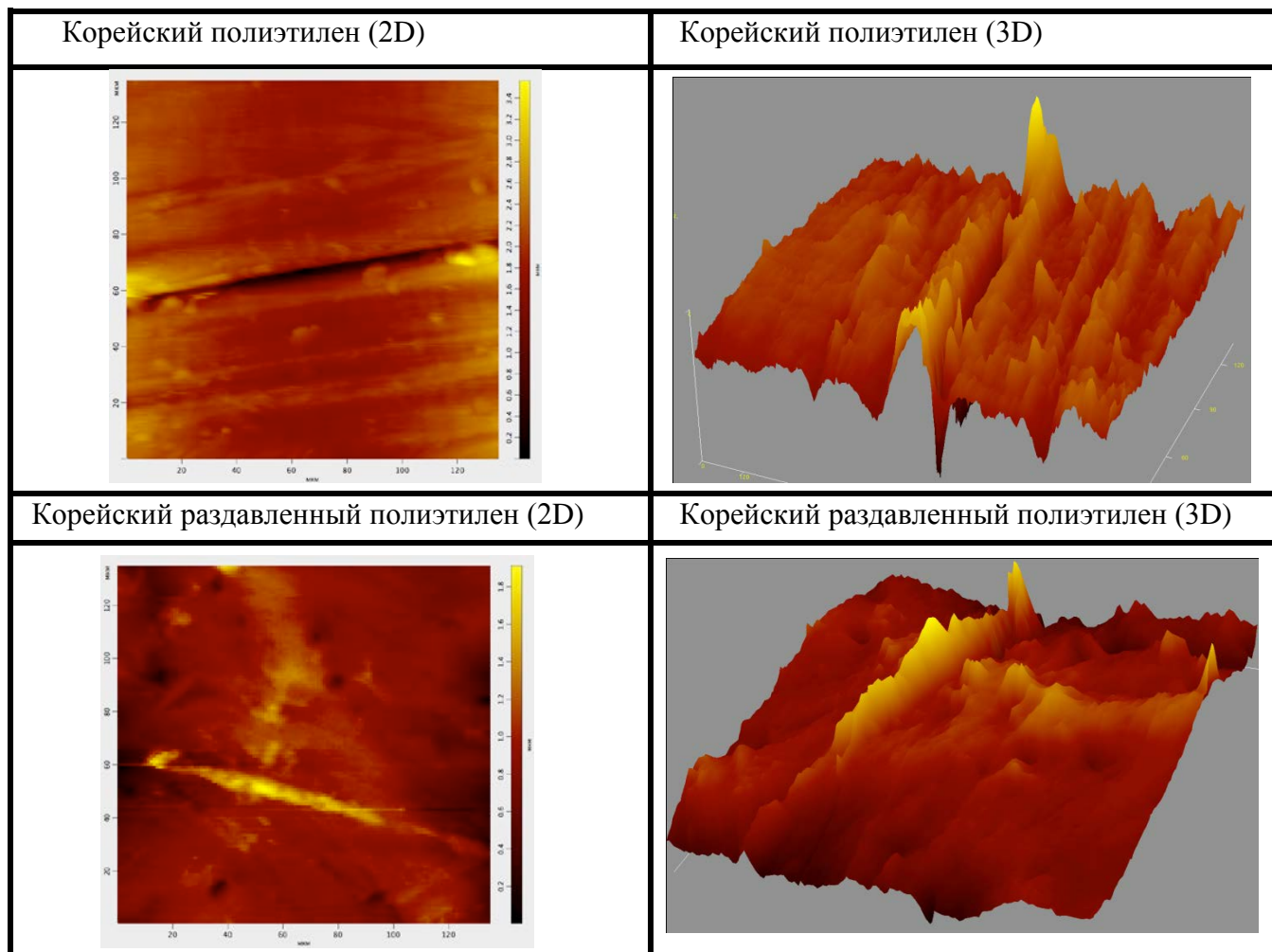
- Перепады высот $dh= 3,4$ мкм
- Средняя длина волны $\lambda=22,5$ мкм
- Средняя высота волны $l=0,9$ мкм

На изображении прослеживается постоянный рельеф в виде длинных упорядоченных цепочек с большими перепадами высот, этот материал достаточно однороден, но его плотность не максимальна из-за наличия пустот (больших перепадов, (пиков и впадин)).

Корейский раздавленный полиэтилен (2D и 3D):

- Перепады высот $dh= 1,8$ мкм
- Средняя длина волны $\lambda=45$ мкм
- Средняя высота волны $l=0,55$ мкм

На рисунках видно, что волокна перешли в более плотно упакованную структуру в результате механического воздействия (приложенного давления). Перепад высот стал меньше и волны стали более гладкими.



Ангарский полиэтилен (2D и 3D):

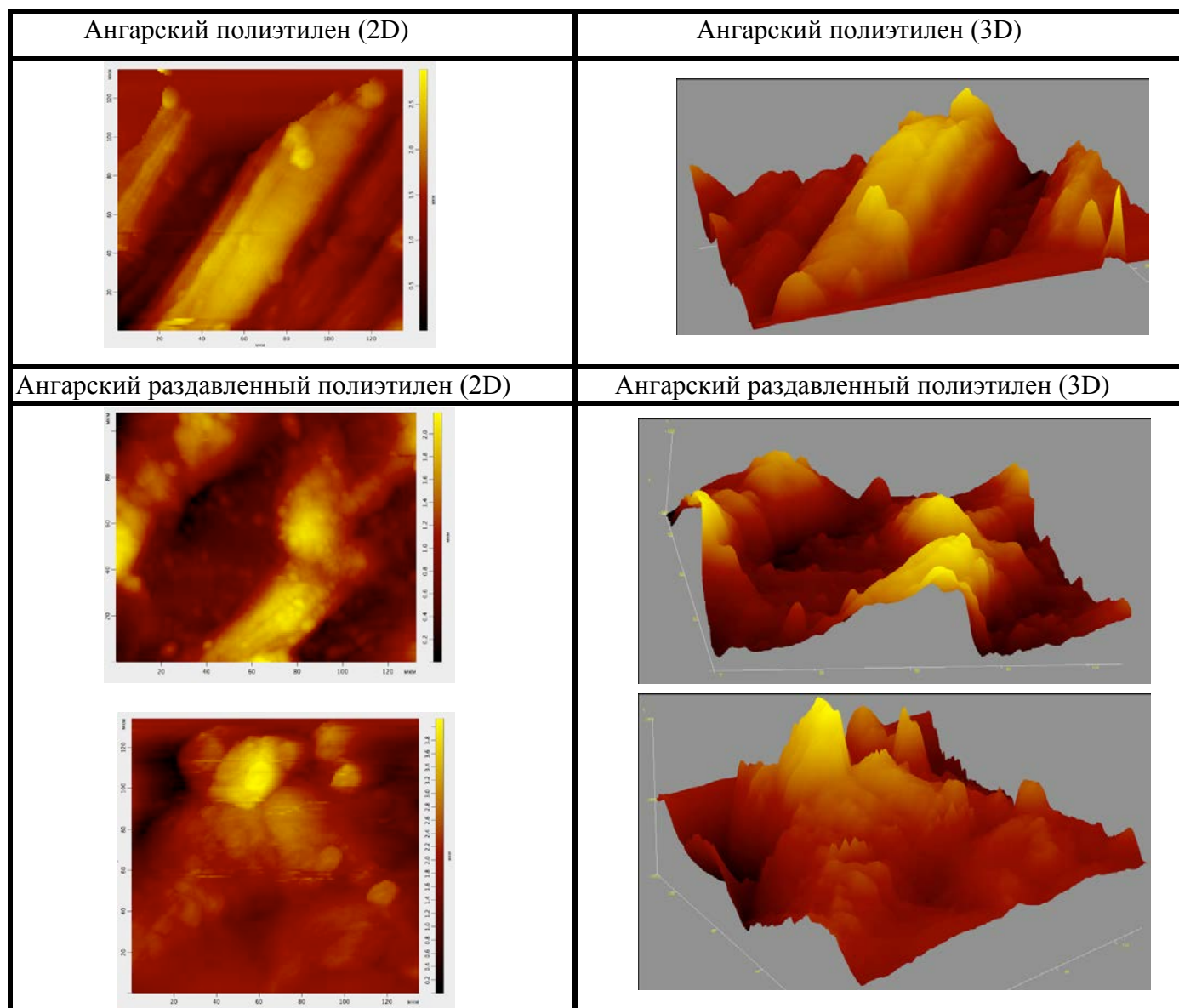
- Перепады высот $dh=2,5$ мкм
- Средняя длина волны $\lambda=40$ мкм
- Средняя высота волны $l=0,75$ мкм

Видны широкие цепочки полимера разной длины и высоты. Наличие узлов (круглые наросты) указывает на то, что это ПЭВД. Этот материал неоднороден.

Ангарский раздавленный полиэтилен (2D и 3D):

- Перепады высот $dh=3,8$ мкм.
- Средняя длина волны $\lambda=62,5$ мкм
- Средняя высота волны $l=1,25$ мкм

На изображении ангарского нагретого и раздавленного ПЭВД не видно определенной структуры, перепад высот увеличился в 2 раза по отношению к исходному образцу. Присутствуют области, похожие на упорядоченные цепи, но наличие больших дополнительных образований говорит о том, что некоторые цепи переориентировались вертикально.



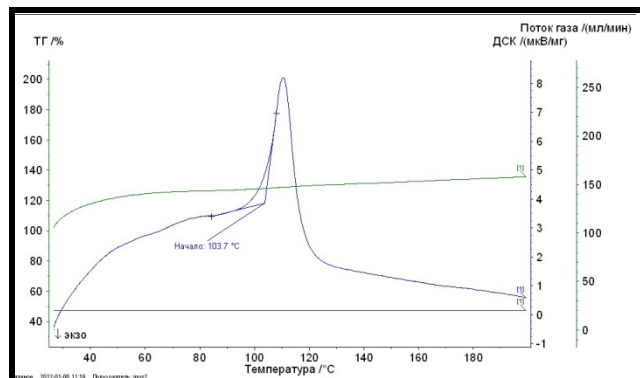
Результаты СТА

Анализ по горизонтальной оси:

Температура начала процесса определяется как точка пересечения начальной экстраполированной базовой линии и касательной, проведенной в точке перегиба.

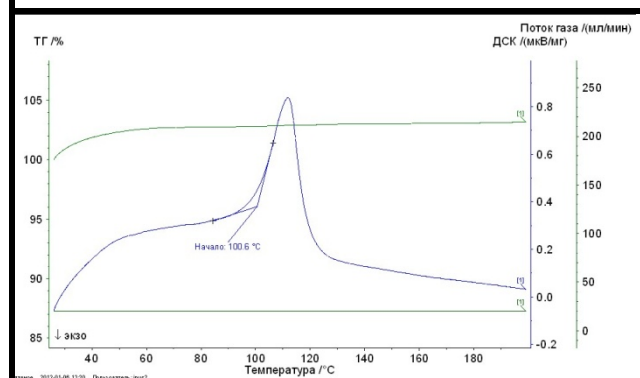
Температура конца процесса определяется как точка пересечения конечно базовой линии и касательной, проведенной в точке перегиба.

Анализ по вертикальной оси определяет остаточную массу и величину ее изменения.



СТА корейского ПЭВД

Анализ по горизонтальной оси позволяет узнать температурные характеристики процесса. По температуре начала и конца процесса, изменению массы и выделению энергии можно узнать степень кристалличности данного образца. Данный образец очень кристалличен, так как прямая, соединяющая температуры начала и конца процесса плавления, близка к вертикальной.



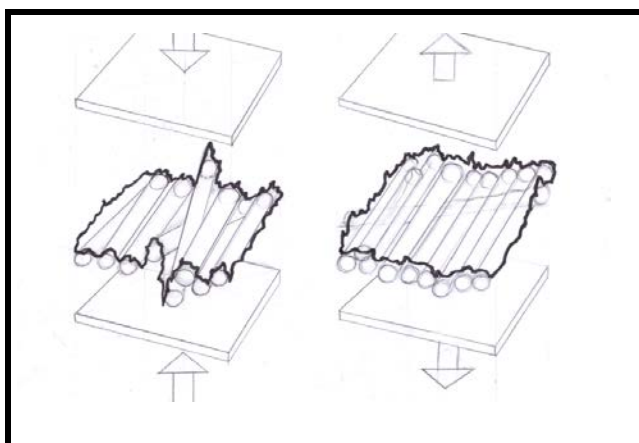
СТА ангарского ПЭВД

На графике видна более пологая прямая, которая характеризует температурный процесс по причине раннего начала плавления полимера при одинаковых условиях с первым образцом. Степень кристалличности этого полиэтилена гораздо ниже. Это доказывает предположения, сделанные ранее и подтверждает последующие теории.

Модель ПЭВД

Здесь мы представляем своего рода графическую модель, а так же натурную модель, выполненную из пластилина и иллюстрирующую наши представления о связях распределения цилиндров по размеру и их упаковки.

Далее описан механизм поведения волокон при сжимании и объяснен различный характер поведения материалов с различной степенью кристалличности на основе модели плотнейшей упаковки.



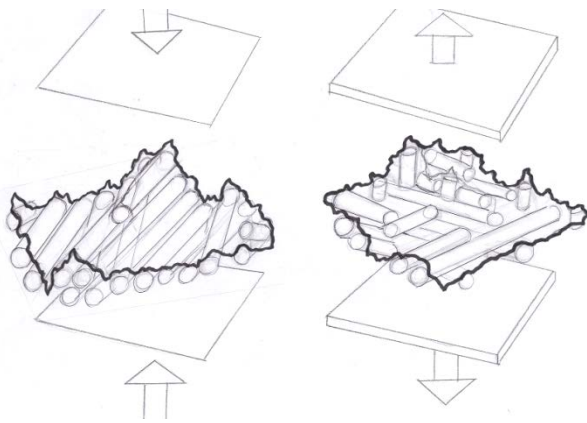
Модель корейского полиэтилена

Связи представлены в виде цилиндров, которые полностью описывают рельеф. После давления и плавления цилиндры выровнялись и рельеф стал подобен скану раздавленного корейского полиэтилена, полученного при помощи АСМ.

Мы пытаемся показать, что цилиндры ориентируются друг относительно друга, приближаясь к модели плотной упаковки.

Модель ангарского полиэтилена

Цилиндры разных размеров хорошо описывают структуру ангарского ПЭВД. При давлении на разные цилиндры возникают разломы и вертикальная их переориентация. Наличие боковых ответвлений приводит к уменьшению возможности упорядоченного расположения и, таким образом, снижает кристалличность.



Модель корейского ПЭВД (одинаковые цилиндры)

Мы создали несколько одинаковых цилиндров из пластилина, сдавили их и увидели, что упаковка похожа на математически доказанную модель упаковки кругов, центральный шарик имеет от 5 до 6 соприкосновений с соседями. Упаковка стала плотнее, пустые пространства, которые были до взаимодействия, частично заполнились.



Модель ангарского ПЭВД (разные цилиндры)

Цилиндры разных размеров наглядно проиллюстрировали графические предположения. При сжатии часть цилиндров потеряли форму, расплющились, а другие сломались и встали вертикально. На этом опыте не совсем видны пустоты между цилиндрами, но на самом деле полиэтилен не является таким же мягким материалом как пластилин и его цепи будут не в состоянии так легко заполнить пустые места.



Результаты исследования

При исследовании ПЭВД был замечен разный рельеф, разная плотность, а, следовательно, различная упаковка молекулярных цепей полимера. Так как поверхность ПЭВД выглядит волнообразно, то её можно заменить цилиндрами для более понятного описания. Каждый цилиндр - это множество связанных нитей полимера, переплетенных друг с другом. Корейский ПЭВД имеет наибольшую кристалличность, а, значит, цилиндры в нем имеют наибольшую плотность упаковки. Упаковку одинаковых цилиндров можно описать упаковкой кругов на плоскости. В двумерном Евклидовом пространстве наилучшим заполнением является размещение центров кругов в вершинах паркета, образованного правильными шестиугольниками, в котором каждый круг окружен шестью другими. Плотность данной упаковки равна 0,9069. В 1904 году было доказано, что эта упаковка является самой плотной.

В случае с ангарским ПЭВД эта упаковка нарушается наличием разной длины цилиндров (полимерных цепочек). При надавливании они ведут себя аналогично мокрому песку, у которого при надавливании увеличивается расстояние между молекулами. Надавливание расплющивает, расширяет песок, и чем сильнее оно, тем больше воды выдавливается из этого места в окружающее пространство. После надавливания мы увидим, что песок снова сокращается и избыток воды выступает на поверхность. Итак, песок не сжимается под давлением, а, наоборот, расширяется. Это явление связано с проблемой «плотной упаковки равных сфер».

Почему же тогда при нагревании Корейского ПЭВД и его сдавливании упаковка стала плотнее? Скорее всего, при нагревании оборвались некоторые связи между цепями (цилиндрами) и у аналогичных цилиндров появилась возможность занять свободное пространство. А в Ангарском полимере не всегда есть возможность занять свободное место, допустим, что разорвались связи между двумя цилиндрами, над которыми был третий (большого размера), то он не сможет переместиться в пустое место.

Можно построить модель поведения полиэтилена, используя пластилиновые цилиндры, одинаковой и разной длины. Спрессовывая одинаковые цилиндры, мы заметили, что на каждый цилиндр внутри системы оказало воздействие пяти или шести других. Внешние цилиндры соприкасались с двумя или тремя. Рельеф пластилина стал ровным.

Взяв цилиндры разной длины, мы заметили, что часть из них не изменила свою форму, некоторые наоборот помялись от большого количества соседей, структура в целом стала трудно описываемой. Так как цилиндры изначально лежали не в одном направлении, то, при сжатии часть цилиндров сломались и переориентировались. Эта макроскопическая модель показала примерное поведение ПЭВД на микроуровне (фотографии приведены выше).

В последнее время широкое распространение получило применение ПЭВД в качестве материала для изготовления искусственного синтетического льда для устройства катков. Именно этому применению полиэтилена была первоначально посвящена данная работа, в которой подробно изучались причины сверхнизкого трения, а так же свойства данного полимера.

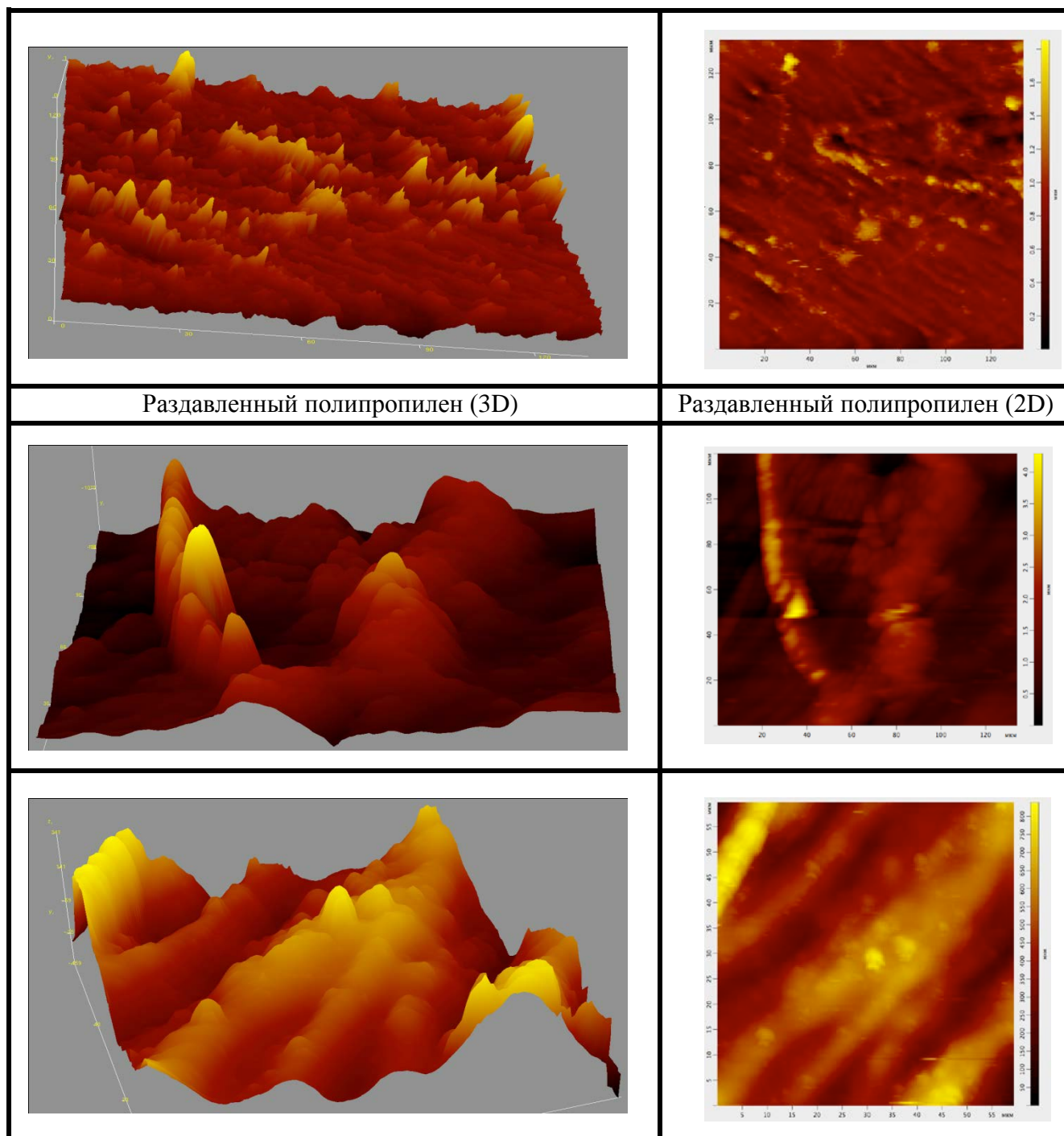
Сравнен рельеф поверхности ПЭВД с тефлоном

Поскольку с химической точки зрения вещества имеют похожее строение и отличаются только радиусами Н (1,2А) и F (1,4А), то полученные цепочки будут по-разному искривлены, ПЭВД имеет более линейное строение, а фторопласт зигзагообразное. В силу этого снимки АСМ изображения сильно отличаются и поверхность тефлона не обладает столь хорошим скольжением. А главное она намного менее прочная. Сравнение с тефлоном было проведено для того, чтобы показать, что даже похожие вещества могут вести себя сильно отличающимся образом.

Следующим шагом было сравнение ПЭВД с полипропиленом, который значительно дешевле и шире распространен в быту сегодня, забегая вперед, можно сказать, что полипропилен тоже не конкурент ПЭВД.

Сравнен ПЭВД и полипропилен

На рисунках изображены сканы поверхности полипропилена.



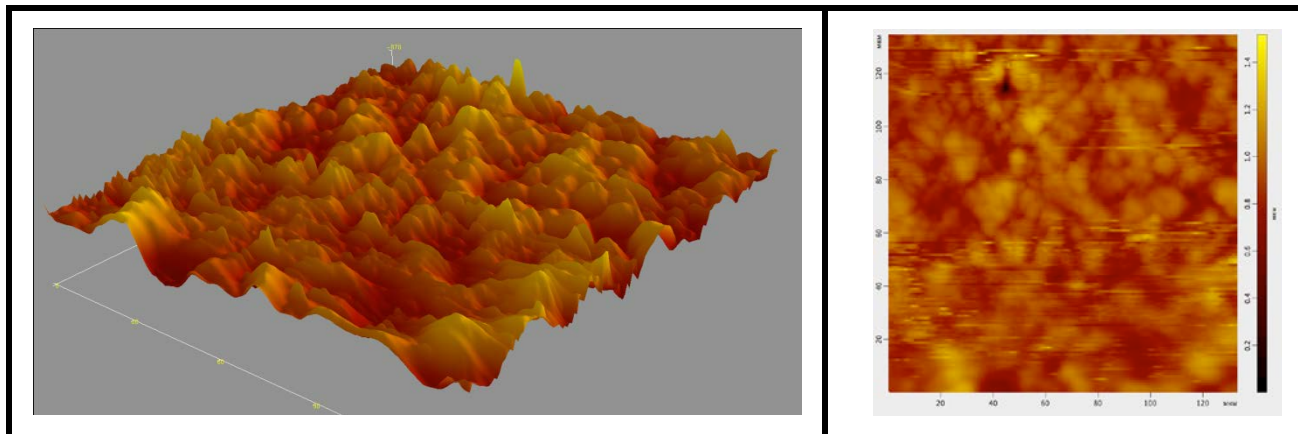
Полипропилен структурно похож на ПЭВД, но значительно отличается размерами частиц, перепадами высот (полипропилен имеет такие же волнистые цепи, но с конусообразными наростами), в полипропилене больше узлов, что говорит о большем переплетении молекулярных цепей, то есть полипропилен имеет больше связей, значит сила, с которой молекулы притягиваются – больше.

При плавлении мы заметили, что поверхность материала стала рельефнее.

Сравнен ПЭВД и пакет из ПЭВД:

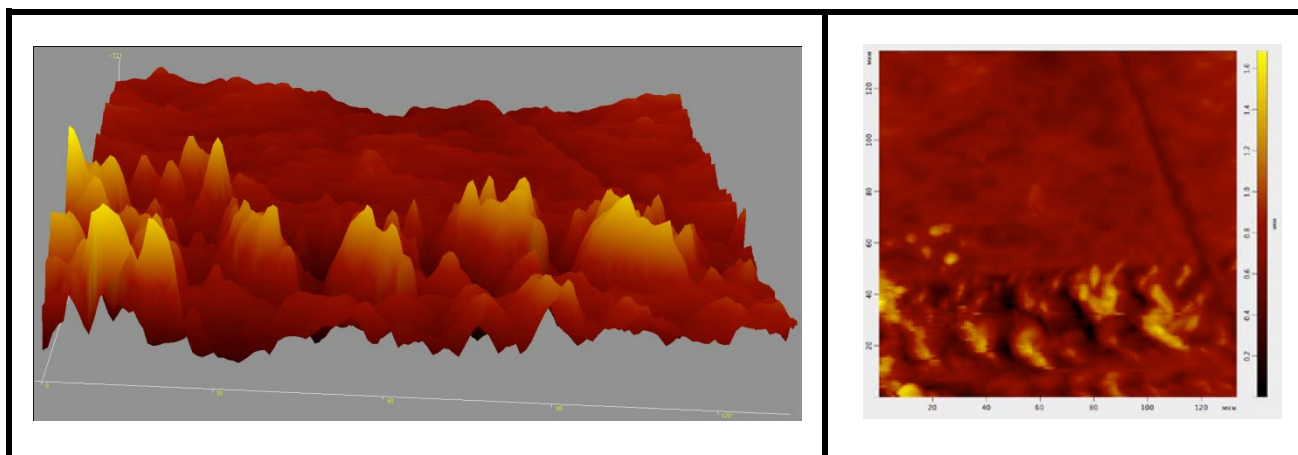
На рисунках изображены сканы поверхности пакета:

Сравнивая обычный пакет, можно заметить, что он был синтезирован в абсолютно других условиях, нет постоянного рельефа из тонких длинных жгутов полимера, есть небольшие наросты. Из этого можно сделать вывод, что молекулярные цепи пакета – короткие и широкие.



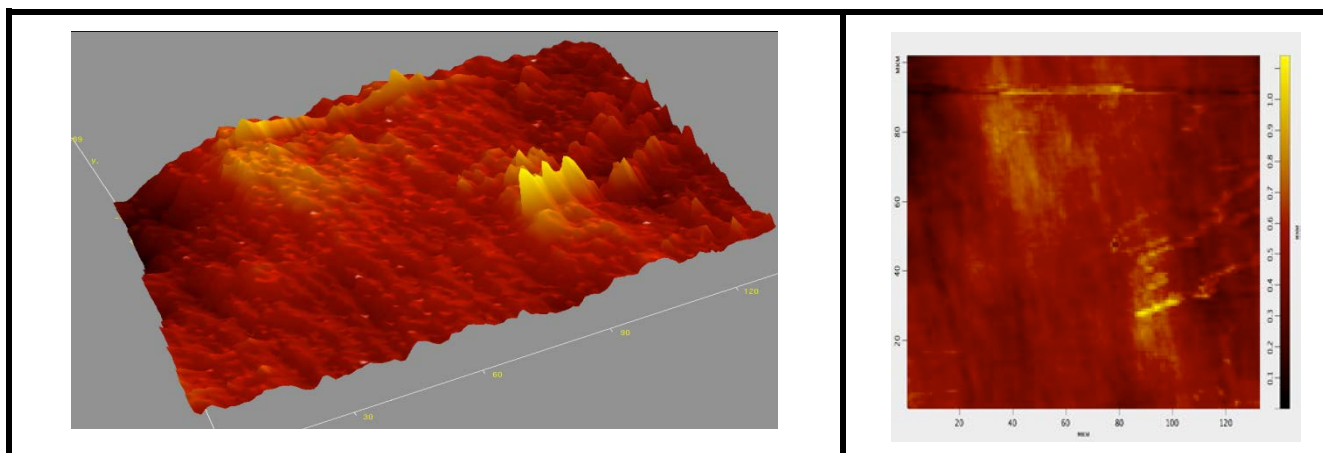
На рисунках изображены сканы продольно растянутого пакета.

При растяжении пакета продольно, потребовалось немного усилий. Так как связи внутри цепей полимера гораздо сильнее, чем между цепями, то, видимо, мы тянули в сторону, перпендикулярно ориентации цепей.



На рисунках изображены сканы поперечно растянутого пакета.

Труднее было растянуть пакет поперечно, значит, мы тянули вдоль молекулярных цепочек, соответственно делая их уже и длиннее. Изображение доказывает это предположение, так как мы видим рельеф, состоящий из длинных, часто повторяющихся волн.



Выводы

Основной практический интерес представляло изучение причин, приводящих к различным функционально-конструкционным характеристикам полимерных материалов на основе углерода. Было интересно исследовать материалы, имеющие одинаковый элементный состав, но различные свойства. Мы брали материалы, которые окружают нас в быту, и смотрели за изменениями свойств их микроструктуры. Также представлял интерес сравнить материалы, полученные на основе других углеводородов и сравнить с фторопластом четыре.

Сравнения показали, что если взять промышленные образцы ПЭВД и исследовать их более глубоко, то можно постараться ответить на вопрос о том, что является причиной уникальных свойств ПЭВД. Более детальный анализ показал, что не каждый ПЭВД годится для создания сложных конструкционных материалов, так, для создания полиэтиленового искусственного катка, по-видимому, подойдет только «корейский» ПЭВД.

Основной теоретический интерес представляли два вопроса. Первый о причине скольжения по искусственному льду из ПЭВД. И нам кажется, что мы смогли показать связь между структурными характеристиками и эффектом скольжения. Второй вопрос заключался в том, как связаны однородность полимерных нитей и степени их упорядоченности в материале. Сочетание СТА и АСМ методик позволило реконструировать модель плотной упаковки цилиндров, как нам кажется, с хорошей степенью достоверности.

В будущем было бы интересно изучить вопросы о том, можно ли смоделировать как условия синтеза влияют на распределение параметров полимерных цепочек и более подробно подойти к задаче о «плотнейшей» упаковке системы, состоящей из сфер, эллипсоидов вращения и цилиндров произвольной длины.

Список литературы

1. Нанотехнологии. Азбука для всех. Под редакцией академика РАН Ю.Д.Третьякова, Москва, «ФИЗМАТЛИТ»,2009
2. http://polymery.ru/letter.php?n_id=636&cat_id=2
3. <http://www.polimerportal.ru/index.php/category/polymers/polyethylene/>
4. <http://www.camelotplast.ru/info/polietilen-visokogo-davleniya.php>
5. <http://zaobelis.ru/ru/polietilen.html>
6. <http://www.katki.net/vink6.html>
7. Левитин. Геометрическая рапсодия.

Рассказ о своей деятельности

Первоначально изучение полиэтилена высокого давления было связано с полиэтиленовыми катками. В том исследовании были сравнены свойства ледяного катка и катка из ПЭВД, найдены и описаны их различия и сходства, рассчитана износостойкость такого катка, углы разрезов и тому подобные физические деформации. В процессе такой работы я освоила принцип работы атомно-силового микроскопа, набрала достаточно информации о данном полимере, делала физические эксперименты. Всё это проводилось в течение прошлого учебного года. В этом году я решила продолжить изучение данного полимера, только изучая не только его рельеф, но и внутренне поведение цепей ПЭВД, плотность полимерных упаковок. И сопоставила результаты. Так же сделала выводы о способах получения различных ПЭВД. При помощи данной работы я разобралась в принципе работы синхронного термического анализа, так же узнала много интересных вещей из физики, химии и математики.